

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-030825

(43)Date of publication of application : 08.02.1991

(51)Int.Cl.

B01F 17/54  
C08F230/08  
C08F299/08  
// C09G 1/00  
C11D 3/37  
D06M 15/657  
D21H 17/59  
D21H 19/32

(21)Application number : 01-162516

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 27.06.1989

(72)Inventor : KAMEI MASAYUKI  
MATSUMOTO YASUHIRO

## (54) FLUORINE BASED SURFACTANT HAVING LOW FOAMING CHARACTERISTIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fluorine surfactant outstandingly reduced in foaming characteristics for use in coating material by introducing silicone group to the polymer having perfluoroalkyl group and polyoxyalkylene group.

CONSTITUTION: At least one kind of ethylenic unsaturated monomer, fluoroalkyl group contg. ethylenic unsaturated monomer and silicone group contg. ethylene unsaturated monomer (preferably, alkyl group contg. monoethylene unsaturated monomer is included) selected from nonionic group contg. ethylenic unsaturated monomers, anionic group contg. ethylenic unsaturated monomers and cationic group contg. ethylenic unsaturated monomers are copolymerized by a known method. Preferably, radical polymerization initiator, photosensitizer and chain-transfer agent are used, as required, in an org. solvent. Since the fluorine surfactant obtained by this method is outstandingly lower in foaming characteristics than the conventional one, it is usable in various applications such as for preventing coating foaming and as leveling agent.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

・ [Date' of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-30825

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)2月8日

B 01 F 17/54  
C 08 F 230/08  
299/08  
// C 09 G 1/00  
C 11 D 3/37  
D 06 M 15/657  
D 21 H 17/59  
19/32

MNU  
MRY

Z

6345-4G  
8620-4J  
7445-4J  
6516-4H  
7614-4H  
9048-4L

8723-4L D 21 H 1/34  
8723-4L 3/62  
9048-4L D 06 M 15/657

P

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全8頁)

⑮ 発明の名称 低起泡性フッ素系界面活性剤

⑯ 特 願 平1-162516

⑰ 出 願 平1(1989)6月27日

⑱ 発 明 者 亀 井 政 之 大阪府堺市新金岡町3-4-1-201  
⑲ 発 明 者 松 本 泰 宏 奈良県奈良市南城戸町58-3  
⑳ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
株式会社  
㉑ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

低起泡性フッ素系界面活性剤

2. 特許請求の範囲

1. 非イオン性、アニオン性基およびカチオン性基から選ばれる少なくとも一つの基、フロロアルキル基並びにシリコン基を含有する重合体からなる界面活性剤。

2. 重合体が、非イオン性基含有モノエチレン性不飽和単量体(a<sub>1</sub>)、アニオン性基含有モノエチレン性不飽和単量体(a<sub>2</sub>)およびカチオン性基含有モノエチレン性不飽和単量体(a<sub>3</sub>)から選ばれる少なくとも一種のモノエチレン性不飽和単量体(A)、

フロロアルキル基含有モノエチレン性不飽和単量体(B)並びに

シリコン基含有モノエチレン性不飽和単量体(C)からなる請求項1記載の界面活性剤。

3. 重合体が、非イオン性基含有モノエチレン性不飽和単量体(a<sub>1</sub>)、アニオン性基含有モノ

エチレン性不飽和単量体(a<sub>2</sub>)およびカチオン性基含有モノエチレン性不飽和単量体(a<sub>3</sub>)から選ばれる少なくとも一種のモノエチレン性不飽和単量体(A)、

フロロアルキル基含有モノエチレン性不飽和単量体(B)、

シリコン基含有モノエチレン性不飽和単量体(C)並びに

アルキル基含有モノエチレン性不飽和単量体(D)からなる請求項1記載の界面活性剤。

4. シリコン基含有モノエチレン性不飽和単量体(C)が、ポリジメチルシロキサン基含有モノエチレン性不飽和単量体である請求項2または3記載の界面活性剤。

5. アルキル基含有モノエチレン性不飽和単量体(D)が、炭素原子数8~12のアルキル(メタ)アクリレートである請求項2、3または4記載の界面活性剤。

6. 該単量体(a<sub>1</sub>)、(a<sub>2</sub>)および(a<sub>3</sub>)が、ポリオキシアルキレン基含有モノエチレン性

不飽和単量体、酸塩基を含有するモノエチレン性不飽和単量体または4級化されていてもよいアミノ基を含有するモノエチレン性不飽和単量体である請求項5記載の界面活性剤。

7. 請求項1記載の界面活性剤からなるレベリング剤。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 「産業上の利用分野」

本発明は低起泡性のフッ素系界面活性剤とレベリング剤に関する。

#### 「従来の技術」

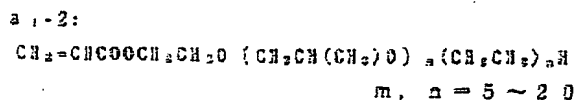
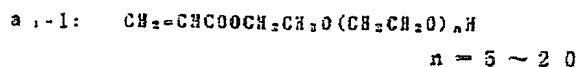
フロロアルキル基を有する重合体からなるフッ素系界面活性剤としては、フロロアルキル基とポリオキシアルキレン基を有する重合体が知られている。

この様なフッ素系界面活性剤は、分子間凝集力が極めて低く水性媒体、有機溶剤あるいは樹脂等に添加されると、これらの表面に選択吸着し表面張力を低下させる作用を有しているので塗料、インキあるいは樹脂のレベリング剤として用いられ

らなるレベリング剤を提供するものである。

本発明に係る重合体は、通常非イオン性基含有エチレン性不飽和単量 ( $a_1$ )、アニオン性基含有エチレン性不飽和単量体 ( $a_2$ ) およびカチオン性基含有エチレン性不飽和単量体 ( $a_3$ ) から選ばれる少なくとも一種のエチレン性不飽和単量体 (A)、フロロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体 (B) 並びにシリコン基含有エチレン性不飽和単量体 (C) を共重合せしめることにより得られる。

本発明に係る非イオン性基含有モノエチレン性不飽和単量体 ( $a_1$ ) とは、非イオン性基と1つのエチレン性不飽和二重結合を併有する単量体であり、例えばポリオキシアルキレン基と一つのエチレン性不飽和二重結合を併有する単量体が例示される。



ている。

#### 「発明が解決しようとする課題」

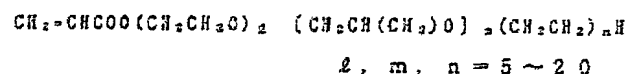
しかしながら、この様な従来のフッ素系重合体からなる界面活性剤は起泡性が著しく高く、一度形成された泡沫が仲々消えないという欠点を有している。例えば塗膜表面の平滑化のために用いた場合、塗料に添加後、長時間放置して泡沫が消えてから塗作業を行わなければならない、塗作業時間を短くするためには逆に塗膜表面の平滑性を犠牲にしなければならなかった。

#### 「課題を解決するための手段」

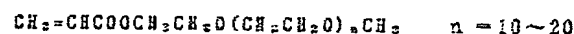
本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、従来のパーフルオロアルキル基とポリオキシアルキレン基を有する重合体にシリコン基を導入すると、起泡性が低減することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、非イオン性基、アニオン性基およびカチオン性基から選ばれる少なくとも1つの基、フロロアルキル基並びにシリコン基を含有する重合体からなる界面活性剤と該界面活性剤か

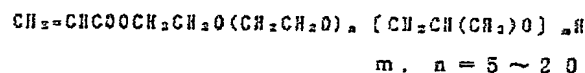
$a_1-3:$



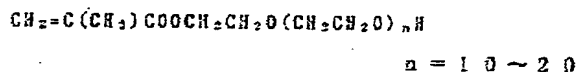
$a_1-4:$



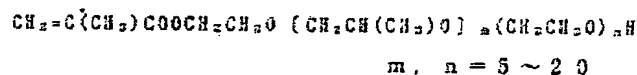
$a_1-5:$



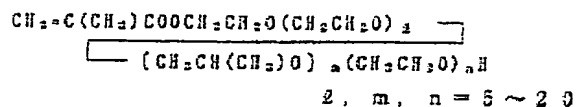
$a_1-6:$



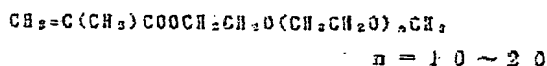
$a_1-7:$



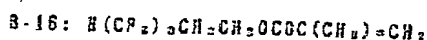
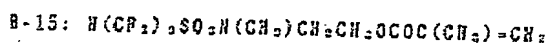
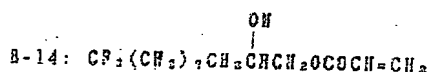
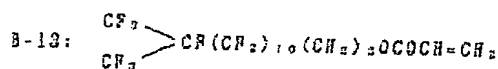
$a_1-8:$



$a_1-9:$



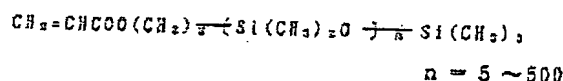




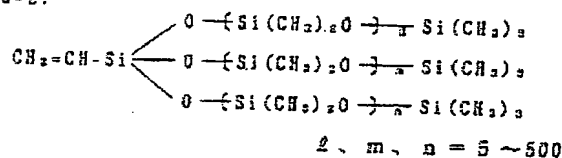
これら単量体 (B) としては、フロロアルキル基としてパーフルオロアルキル基を含有するモノエチレン性不飽和単量体が好ましい。

本発明に係るシリコン基含有モノエチレン性不飽和単量体 (C) とは、シリコン基と1つのエチレン性不飽和二重結合を併有する単量体であり、例えば次の如きものが挙げられる。

C-1:



C-2:



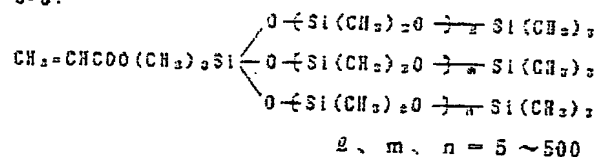
これら単量体 (C) としては、シリコン鎖としてポリジメチルシロキシル基を含有するモノエチレン性不飽和単量体が好ましい。

本発明の界面活性剤は前記単量体 (A)、(B) および (C) を公知慣用の方法で共重合せしめれば得られるが、好ましくは有機溶剤中で必要に応じてラジカル開始剤、光増感剤および連鎖移動剤を用いて該単量体 (A)、(B) および (C) を共重合せしめることにより得ることができる。この様にして得られる共重合体は、通常ポリステレン換算で1000以上、中でも5000~100000の重量平均分子量を有していることが好ましい。

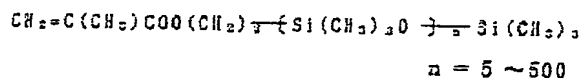
該単量体 (A) ~ (C) から得られる重合体の共重合割合は特に限定されるものではないが、通常用いられる共重合体は、全単量体を100重量部としたとき、該単量体 (A) 16~70重量部、(B) 2~65重量部および (C) 2~55重量部の共重合体である。

尚、本発明のフッ素系界面活性剤に用いられる共重合体は該単量体 (A) ~ (C) と更にアルキ

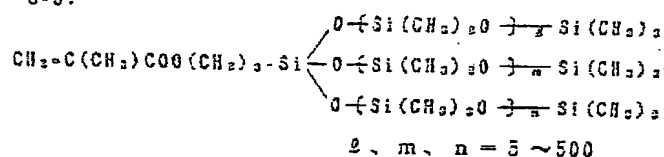
C-3:



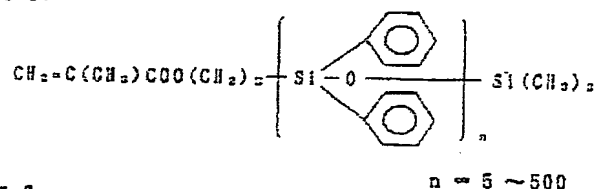
C-4:



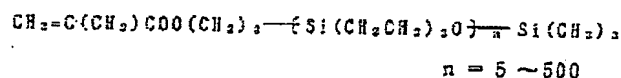
C-5:



C-6:



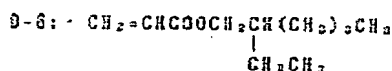
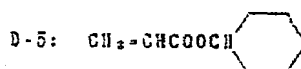
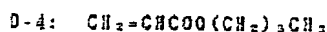
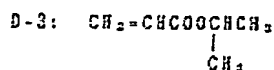
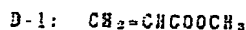
C-7:

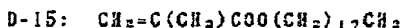
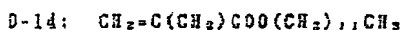
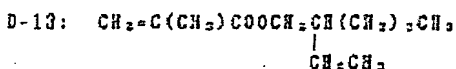
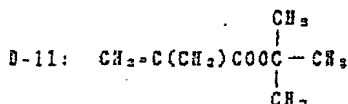
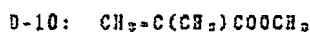
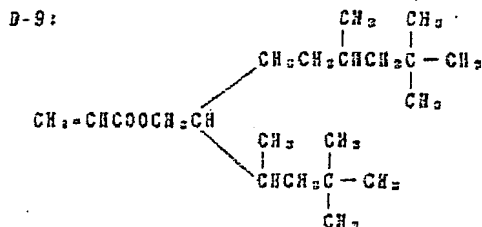
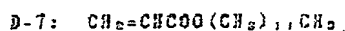


ル基含有モノエチレン性不飽和単量体 (D) となるものが、より低起泡性になるので特に好ましい。

ここでいうアルキル基含有モノエチレン性不飽和単量体 (D) とは、アルキル基とエチレン性不飽和二重結合を併有する単量体であり、そのアルキル基は直鎖状、分岐状、環状またはそれらを組合せたいずれの構造をとっていてもよい。

このような単量体としては、例えば次の如き炭素原子数1~30のアルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。





これら単量体(D)としては、炭素原子数8～12のアルキル基を含有するモノエチレン性不飽和単量体が好ましい。

ール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、クロロホルム、ジクロルエタン、パークロロエチレン、四塩化炭素等塩素系溶剤類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ターペン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類等が挙げられる。

本発明の界面活性剤として用いられる共重合体は、該単量体(A)の親水性の大小に基いて共重合割合を適宜選択することにより、水溶性にも油溶性にもできるので目的必要に応じて水溶性界面活性剤、油溶性界面活性剤のいずれも設計することができる。

次に実施例により本発明をさらに具体的に説明

特に低起泡性である該単量体(A)～(D)からなる共重合体は、全単量体を100重量部としたとき、該単量体(A)20～50重量部、(B)5～50重量部、(C)5～40重量部および(D)10～50重量部を共重合せしめたものであることが好ましい。

共重合に際し、必要に応じて用いられるラジカル開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、ベンジルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等が、光増感剤としては例えばベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-オン等が、連鎖移動剤としては例えばラウリルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸オクチル、パーフルオロオクチルエチルメルカプタン等が挙げられる。

溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコ

する。

以下、「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を意味するものとする。

#### 実施例1～2及び比較例1

フラスコ内にイソプロピルアルコール400部と、各モノマーを表-1に示した共重合割合となる様一括して仕込みアゾビスイソブチロニトリル0.5部、オクチルメルカプタン1部を用いて窒素ガス雰囲気下、65℃で24時間重合を行った。得られた共重合体(固形分20%)はいずれもポリスチレン換算重量平均分子量約1万であった。

これら共重合体を用いて次の試験を行った。その試験結果を併せて表-1に示した。

#### 共重合体0.1%水溶液の表面張力:

共重合体20%イソプロピルアルコール溶液を水で希釈し、0.1%水溶液として白金板を用いたウィルヘルミー法でその水溶液の表面張力を測定した。(25℃)

共重合体0.1%水溶液のキャンバスディスク抗降性:

濡潤性評価のため、直径1インチの円板型帆布（規格10号）を水溶液の表面に静かに浮かべ、それが水溶液により自然に濡らされ沈降するまでの時間を測定した（25℃）。

共重合体1%水溶液の溶解性：

共重合体20%イソプロピルアルコール溶液を水で希釈し、1%水溶液とし、その溶解状態を目視観察した（25℃）。その結果を完全に透明になった：◎、わずかににごりあり：○、殆ど溶解せず：×で表示した。

共重合体1%水溶液の起泡性：

内径10mmのガラス試験管に1%水溶液を5ml入れ密栓して垂直に50回振とうし、静置1分後の泡高（mm）を測定した（25℃）。

共重合体1%水溶液の消泡時間：

共重合体1%水溶液50gを100ml広口サンプル瓶に入れ密栓後垂直に50回振とうし、静置1分後から泡が完全に消えるまでの時間を測定した（25℃）。

水系塗料用樹脂に対するレベリング性：

水系塗料用樹脂（大日本インキ化学工業株式ウエーターゾールS-744）にそのソリッド換算で0.1%となる様な固型分に相当する量の共重合体1%水溶液を添加し、水をその樹脂の25%に相当する量加えハケでよく攪拌しながら平板上に塗装し、風乾後の塗膜外観を観察した。

塗膜が均質で平滑であるもの：◎、塗膜表面にハケの跡が残るもの：△、塗膜表面に荒れの認められるもの：×で表示した。

実施例3～7及び比較例2

溶媒としてブチルセロソルブ400部、各モノマーを表-1に示した共重合割合となる様に用いた以外は上記実施例1と全く同様にして重合を行った。

得られた共重合体（固型分20%）はいずれもポリスチレン換算重量平均分子量約1万であった。

これら共重合体を用いて実施例1と同様に試験を行った。その試験結果を併せて表-1に示した。

表 - 1

	共 重 合 割 合 ( 部 )	1 % 水 溶 液		1 % 水 溶 液			水系塗料用樹脂の レベリング性
		表面張力	キャンバス ディスクの 沈降性	溶解性	起泡性	消泡時間	
実施例1	$a_1-1 (\bar{n}=10) / B-1 / C-1 (\bar{n}=50) / D-4$ $=40/10/30/20$	dyne/cm 25.5	5	◎	2mm	1分	◎
" 2	$a_1-3 (2+m+n=20) / B-3 / C-1 (\bar{n}=50) / D-6$ $=40/20/20/20$	23.0 "	3	◎	0 "	-	◎
" 3	$a_1-4 (\bar{n}=10) / B-3 / C-2 (2+m+n=50) / D-7$ $=30/30/10/30$	20.5 "	2	◎	3 "	1分30秒	◎
" 4	$a_1-8 (2+m+n=15) / B-10 / C-3 (2+m+n=50) / D-8$ $=40/40/10/10$	22.0 "	2	◎	3 "	1分15秒	◎
" 5	$a_2-5 / B-5 / C-4 (\bar{n}=50) / D-12$ $=30/30/10/30$	24.5 "	5	◎	1 "	30秒	◎
" 6	$a_2-4 / B-12 / C-5 (2+m+n=60) / D-13$ $=30/20/10/40$	25.0 "	3	◎	2 "	45秒	◎
" 7	$a_1-6 (\bar{n}=10) / B-8 / C-1 (\bar{n}=50) / D-2$ $=30/30/10/20$	20.3 "	2	◎	3 "	1分20秒	◎
比較例1	$a_1-6 (\bar{n}=10) / B-3$ $=70/30$	32.5 "	15	◎	45 "	3時間 以上	× 塗膜に泡が残っている



## 実施例8～10及び比較例2

フラスコ内にトルエン400部と、各モノマーを表-2に示した共重合割合となる様に一括して仕込みアゾビスイソブチロニトリル0.5部、オクチルメルカプタン1部を用いて窒素ガス雰囲気下、65℃で24時間重合を行った。

得られた共重合体(固形分20%)はいずれもポリスチレン換算平均分子量約1万であった。これら共重合体を用いて次の試験を行った。その試験結果を併せて表-2に示した。

## 共重合体1%トルエン溶液の溶解性：

共重合体20%トルエン溶液をトルエンで希釈して、1%トルエン溶液とし、その溶解状態を目視観察した(25℃)。

## 共重合体1%トルエン溶液の表面張力：

上記共重合体1%トルエン溶液の表面張力を白金板を用いたウィルヘルミー法で測定した(25℃)。

## 共重合体1%トルエン溶液の起泡性：

共重合体1%水溶液の起泡性試験の方法に準じて行った。

共重合体1%トルエン溶液の消泡時間：

共重合体1%トルエン溶液50gを100ccの広口サンプル瓶に入れ、密栓後垂直に30回振とうし、静置後泡が完全に消えるまでの時間を測定した(25℃)。

## 共重合体1%有機溶剤溶液の消泡時間：

共重合体20%トルエン溶液をターペン、パークレンまたは酢酸ブチルで希釈して1%溶液として、上記同様に消泡時間を測定した。

## 塗料用樹脂に対するレベリング性：

① アクリル常乾型塗料(白色)の樹脂固形分100重量部当り、1重量部(固形分)添加しよくかきまぜながら鋼板上に刷け塗りした。室温で一日放置後、塗膜表面の外観を観察した。

② 焼付クリアー塗料(アクリル-メラミン)の樹脂固形分100重量部当り1重量部(固形分)添加し、よくかきまぜながら鋼板上に刷け塗りした。140℃で30分キュアし、塗膜表面の外観を観察した。

③ 焼付白色塗料(アルキッド-メラミン)の樹脂固形分当り1重量部(固形分)添加し、よくかきまぜながら鋼板上に刷け塗りした。140℃で25分キュアし、塗膜表面の外観を観察した。

## 実施例11～15及び比較例

溶媒としてメチルイソブチルケトン400部、各モノマーを表-2に示した共重合割合となる様に用いた以外は上記実施例8と全く同様にして重合を行った。

得られた共重合体(固形分20%)はいずれもポリスチレン換算平均分子量約1万であった。

これら共重合体を用いて実施例7と同様に試験を行った。その試験結果を併せて表-2に示した。(各試験の評価基準は実施例1に準ずる。)

	共重合割合(部)	1%トルエン溶液				1%溶剤溶液の消泡時間			塗料用樹脂に対するレベリング性		
		溶解性	表面張力	起泡性	消泡時間	ターペン	パークレン	酢酸ブチル	アクリル常乾型	アクリル-メラミン型	アルキド-メラミン型
実施例8	$a_1-3(2+m+n=20)/B-1/C-1(\bar{n}=50)=70/20/10$	◎	dyne/cm 27.0	10mm	15分	1分	2分	1分30秒	◎	◎	◎
" 9	$a_1-10(\bar{n}=10)/B-1/C-1(\bar{n}=50)/D-4=40/10/30/20$	◎	27.2 "	0 "	55秒	45秒	30秒	10秒	◎	◎	◎
" 10	$a_1-11(\bar{n}=10)/B-8/C-1(\bar{n}=50)/D-6=40/20/20/20$	◎	26.8 "	0 "	30 "	25 "	20 "	15 "	◎	◎	◎
" 11	$a_1-3(2+m+n=20)/B-3/C-2(2+m+n=60)/D-7=30/30/10/30$	◎	26.1 "	0 "	45 "	30 "	25 "	10 "	◎	◎	◎
" 12	$a_1-12(\bar{n}=10)/B-10/C-3(2+m+n=60)/D-8=40/40/10/10$	◎	25.4 "	0 "	15 "	10 "	8 "	5 "	◎	◎	◎
" 13	$a_1-14(\bar{n}=10)/B-5/C-4(\bar{n}=50)/D-12=30/30/10/30$	◎	26.2 "	0 "	20 "	15 "	10 "	10 "	◎	◎	◎
" 14	$a_1-15(2+m+n=20)/B-12/C-5(2+m+n=60)/D-13=30/20/10/40$	◎	27.0 "	0 "	35 "	30 "	25 "	15 "	◎	◎	◎
" 15	$a_1-14(\bar{n}=10)/B-8/C-1(\bar{n}=50)/D-2=30/30/10/30$	◎	26.0 "	0 "	43 "	27 "	25 "	10 "	◎	◎	◎
比較例2	$a_1-14(\bar{n}=10)/B-3=70/30$	◎	27.5 "	25 "	30分以上	4分	8分	1分	×	×	×

(いずれも塗膜に泡が残っていた。)

## 「発明の効果」

本発明の界面活性剤は従来のフッ素系界面活性剤に比べて極めて起泡性が小さいので塗料の泡立ち防止、塗膜の荒れを顕著に防止する塗料用消泡剤・レベリング剤用途のみならず、艶出しワックス、クリーナー、曇止め、洗浄剤、金属表面処理、腐食防止、防錆油、はんだフラックス、メッキ浴添加剤、乳化剤、潤滑油添加剤、プラスチックへの内添、プラスチックの表面処理、ガラス繊維処理剤、離型剤、ブロッキング防止剤、ウレタンの湿式成膜時の添加剤、繊維加工の浸透剤、繊維油剤、紙の塗油処理、紙加工の浸透促進剤、顔料の表面処理剤、塗装作業の制御等各種用途に用いることができる。

代理人 弁理士 高 橋 勝 利